Ueber Abkömmlinge

des

o-ω-Dinitrophenyläthylens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Anselm Kahn

aus Augsburg.

München 1903.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub

Ueber Abkömmlinge

des

o-ω-Dinitrophenyläthylens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Anselm Kahn

aus Augsburg.

München 1903.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0192

Meinem lieben Vater.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. Thiele, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Einleitung.

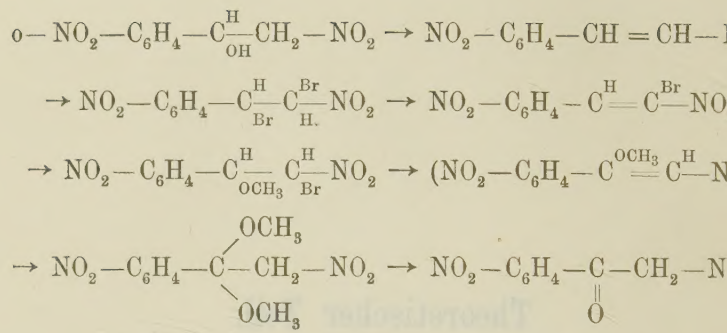
Vor kurzem haben Thiele und Häckel[1]) Abkömmlinge von Phenylnitroäthylen beschrieben. In der vorliegenden Arbeit sollten diese Körper weiter untersucht werden, vor allem die Orthonitroderivate.

Die Nitrogruppe übt bekanntlich in der Orthostellung starken Einfluss aus. So entstehen z. B. bei der Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aldehyden und Ketonen relativ beständige Alkohole; der Benzaldehyd dagegen liefert bei den entsprechenden Reaktionen unter Wasseraustritt Aethylene, da hier die Additionsprodukte, die sich zuerst bilden, sehr unbeständig sind.

Die Orthonitroverbindungen neigen ausserdem sehr zum Ringschluss mit den benachbarten Seitenketten und schmelzen im allgemeinen niedriger als die Paraderivate, so dass ihre Isolierung oft nicht so glatt vor sich geht wie bei diesen. Das machte sich auch bei den hier untersuchten Körpern geltend, doch gelang es, die Reaktionen, durch welche Thiele und Häckel das Phenylnitroäthylen in Nitroacetophenon umwandeln konnten, mit kleinen Abänderungen analog bei dem Orthonitroderivat durchzuführen, wobei auch die Zwischenglieder mit Ausnahme der unten eingeklammerten Verbindung dargestellt wurden. Dieses Zwischenglied ist bei der Muttersubstanz auch von Thiele und Häckel nicht erhalten worden.

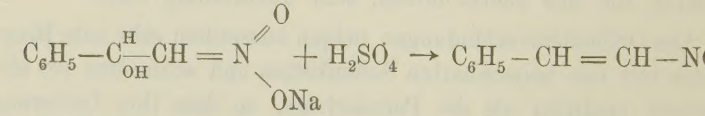
---

[1]) Ann. 325. 1 (1902).

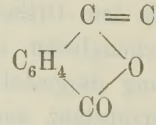


Kondensation von Aldehyden mit Nitromethan.

Friedländer[1]) sprach zuerst die Vermutung aus, dass die Salzbildung der Nitroäthylene $R—CH=CH—NO_2$ auf einer Addition beruhe. Dann wiesen Thiele und Häckel[2]) nach, dass man das Kaliumsalz des Additionsproduktes aus Benzaldehyd und Nitromethan isolieren kann, wenn man mit methylalkoholischem Kali kondensiert. Bouveault und Wahl[3]) kamen ebenfalls zu Phenylnitroäthanolalkali, indem sie Natriummethylat zur Kondensation anwandten. Wird das Additionsprodukt angesäuert, so erhält man nicht das zugehörige Aethanol, sondern unter Wasserabspaltung Aethylen.



Bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Nitromethan konnte Gabriel[4]) den zuerst entstehenden Alkohol nicht isolieren, doch war dieser in dem Reaktionsprodukt enthalten, da Gabriel mit Essigsäureanhydrid das Athylen



erhielt.

[1]) Ann. 229. 217. 225 (1885). [2]) Ann. 325. 7. (1902). [3]) Comptes rendus 35. 42 (1902). [4]) B. 36. 570 (1903).

Kondensiert man aliphatische Aldehyde mit Nitromethan, so ist das primäre Kondensationsprodukt beständig und leicht isolierbar. So erhielt Henry[1]) im einfachsten Fall aus Acetaldehyd das Nitro[1]-Propanol[2].

$$CH_3-C\overset{H}{\underset{O}{}}+CH_3NO_2 \rightarrow CH_3-C\overset{H}{\underset{OH}{}}-CH_2-NO_2.$$

Von Formaldehyd reagieren nach Henry[2]) drei Moleküle mit einem Molekül Nitromethan unter Bildung von tertiärem Nitroisobutan-triol

$$C\overset{NO_2}{=}(CH_2OH)_3.$$

Nun verhält sich bei der Kondensation mit Körpern, die wie das Nitromethan bewegliche Methylenwasserstoffe haben, der o-Nitrobenzaldehyd häufig ähnlich den aliphatischen Aldehyden. So erhielten v. Baeyer und Drewsen[3]) mit Aceton und Natronlauge das o-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon, während nach Claisen[4]) aus Benzaldehyd, Aceton und Natronlauge Benzylidenaceton entsteht.

$$o-NO_2-C_6H_4-C\overset{H}{\underset{O}{}}+CH_3-CO-CH_3 \rightarrow NO_2-C_6H_4-C\overset{H}{\underset{OH}{}}-CH_2-CO-CH_3$$

$$C_6H_5-C\overset{H}{\underset{O}{}}+CH_3-CO-CH_3 \rightarrow C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3.$$

Dementsprechend liess sich erwarten, dass o-Nitrobenzaldehyd auch mit Nitromethan ein beständiges Aethanol geben würde. Thiele[5]) kondensierte mit methylalkoholischem Kali und erhielt das Kalisalz, aus dessen Lösung beim Ansäuern ein gelbliches Oel fiel, welches nicht krystallisiert werden konnte. Durch sein Acetat wurde es jedoch als Alkohol charakterisiert. Bouveault und Wahl erhielten kürzlich dasselbe Oel, als sie mit Natrium-

---

[1]) Comptes rendus 120. 1266 (1895).
[2]) Comptes rendus 121. 211 (1895).
[3]) B. 15. 2856 (1882).
[4]) B. 14. 2470 (1881).
[5]) B. 32. 1294 (1899).

methylat kondensierten. Zu einem krystallisierten Produkt kam ich durch Anwendung von wässrigem Alkali, am günstigsten kohlensaurem Kalium.

Wässriges Alkali ist also beim o-Nitrobenzaldehyd das beste Kondensationsmittel, wie dies nach Henry[1]) auch bei den Fettaldehyden der Fall ist, während Benzaldehyd, mit Nitromethan gemischt, nach Priebs[2]) durch einige Tropfen Alkali nicht verändert wird. Als ich molekulare Mengen von Benzaldehyd, Nitromethan und wässrigem Kali zusammenbrachte, verschmierte das Gemisch und zwar rasch unter starker Erwärmung, wenn ich ohne Vorsichtsmassregeln arbeitete, langsam, als ich gut kühlte.

Wird dem Gemisch molekularer Mengen von o-Nitrobenzaldehyd, Nitromethan und Alkali Aether zugegeben und geschüttelt, so vollzieht sich eine eigentümliche Reaktion. Man erhält aus dem Aether direkt das freie o-Nitrophenylnitroäthanol, während sich in der wässrigen Lösung wenig seines Kaliumsalzes befindet. Dies muss zuerst jedenfalls entstehen, da genügend Alkali zur Salzbildung vorhanden ist. Doch scheint das Salz sehr stark hydrolysiert zu sein in Kalilauge und in Aethanol, sodass letzteres vom Aether aufgenommen wird.

o-ω-Dinitrophenyläthylen.

In das Aethylen wird o-Nitrophenylnitroäthanol sehr leicht übergeführt. Bei dem Seite 9 erwähnten analogen Körper, den v. Baeyer und Drewsen dargestellt haben, dem o-Nitrophenylmilchsäuremethylketen muss mit Essigsäureanhydrid gekocht werden, damit sich Wasser abspaltet. Bouveault und Wahl erreichten dasselbe bei unserm Körper, als sie ihr Oel, anscheinend in der Absicht, ihn zu reinigen, im Vakuum bei 200° destillierten. Einfacher erhielt ich das o-Nitrophenylnitroäthylen, indem ich das Aethanol mit Wasser kochte. Dabei tritt ein Gleichgewichtszustand ein; auch bei langem Kochen bleibt ein Teil des Aethanols unverändert. Wird das entstandene Aethylen entfernt, was infolge

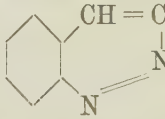
[1]) Comptes rendus 35. 42 (1902).
[2]) B. 31. 656 (1898).

seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol sehr leicht ist, so reagiert beim Kochen eine weitere Menge unter Wasseraustritt:

$$NO_2-C_6H_4-C\overset{H}{\underset{OH}{}}CH_2 \quad NO_2 \rightarrow NO_2-C_6H_4-CH \quad CH-NO_2 + H_2O.$$

In dieser Reaktion wurde die einfachste und günstigste Art gefunden, das Aethylen darzustellen. Zuerst erhielt diesen Körper Priebs[1]) durch Nitrieren von Phenylnitroäthylen mit Salpetersäure, dann Posner[2]) durch Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd und Nitromethan mit Chlorzink im Einschlussrohr auf 160°. Im letzteren Fall ist keine Angabe über die Ausbeute gemacht, doch ist sie jedenfalls nicht besser als bei der analogen Kondensation von Benzaldehyd und Nitromethan mit Chlorzink, durch welche Priebs[3]) das Phenylnitroäthylen dargestellt hat.

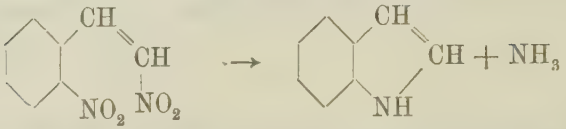
Reduktion von o-ω-Dinitrophenyläthylen und -äthanol.

Posner hat in seiner eben zitierten Arbeit zahlreiche Versuche gemacht, das Aethylen zu reduzieren, um das von Busch und Rast[4]) dargestellte Cinnolin  zu erhalten. Er konnte stets einen chinolinartigen Geruch konstatieren, doch gelang es ihm nicht, eine Verbindung zu charakterisieren. Vielleicht war der Geruch der nämliche, den ich bei einigen Reduktionsversuchen wahrnahm und der auf Bildung von wenig Indol beruht. Dies wurde durch Reaktionen in dem Produkt nachgewiesen, das durch Kochen des Aethylens mit Zinkstaub, Chlorammonium und Wasser erhalten wurde. Einen festen Körper vom Schmelzpunkt 133° erhielt ich daneben nur in sehr kleinen Mengen. Auch beim Kochen mit sehr konzentriertem wässrigem Kali und Zinkstaub tritt derselbe Geruch auf, nachdem sich vorher reichlich Ammoniak abgespalten hat.

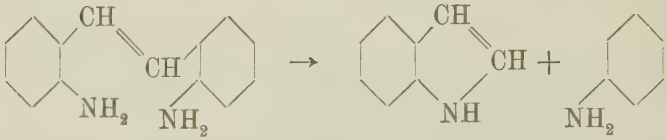
---

[1]) Ann. 225. 346 (1884). [2]) B. 31. 656. (1898). [3]) Ann. 225. 320. (1884). [4]) B. 30. 521 (1897).

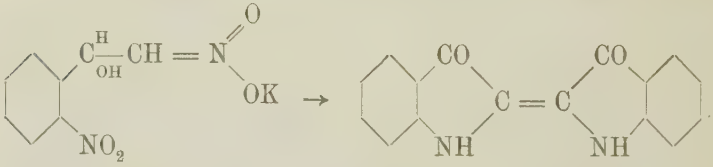
Eine derartige Reduktion zu Indol



ist zu erwarten, da eine analoge Reaktion nach Thiele und Dimroth[1]) quantitativ verläuft, nämlich die Bildung von Indol aus dem Gemisch von o-o-Diamidostilben und seinem salzsauren Salz, wenn man dies im Vakuum trocken destilliert.



Aus dem o-ω-Dinitrophenyläthanol hat Thiele[2]) in alkalischer Lösung mit Ferrosulfat einen blauen Farbstoff erhalten. Dieser wurde in grösserer Menge dargestellt und durch verschiedene Reaktionen als Indigo erkannt. Zu diesem gelangt man auch, wenn man das Aethanol mit konzentrierter Kalilauge schüttelt. Es löst sich mit tiefblauer Farbe zu einem Körper, der noch das vollständige Skelett der Aethanols zu haben scheint. Denn erst beim Ansäuern gehen Stickoxyde weg und man erhält Indigo. Das Zwischenprodukt konnte nicht isoliert werden.

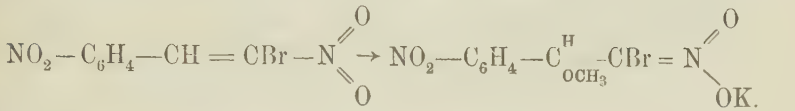
2. 

Darstellung von o-ω-Dinitroacetophenon.

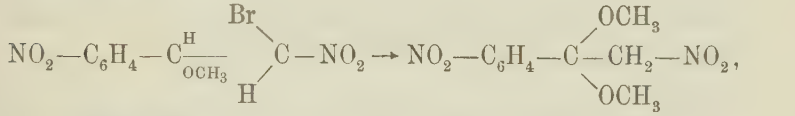
Um diesen Körper zu erhalten, wandte ich die Seite 7 erwähnte Reaktion von Thiele und Häckel an. Das Aethylen wird bromiert; aus dem erhaltenen Dibromid lässt sich leicht Bromwasserstoff abspalten, indem das α Wasserstoffatom mit dem β Brom-

[1]) B. 28. 1413 (1895). [2]) B. 32. 1294 (1899).

atom austritt. Man erhält ein Bromäthylen, das in 1,4 Stellung methylalkoholisches Kali zu addieren vermag:

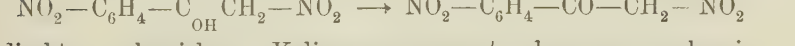


Die Bromierung des Aethylens geht glatt, ebenso die Anlagerung von methylalkoholischem Kali an das Bromäthylen. Spaltet man aber aus der erhaltenen Verbindung Bromkalium ab, um ein weiteres Molekül methylalkoholisches Kali einzuführen, nach dem Schema:



so erhält man wohl quantitativ alles Bromkalium, aber es erfolgen augenscheinlich ausser der obigen noch andere Reaktionen. Ein Nebenprodukt konnte auch durch Zusatz von Aether bei der Reaktion gefasst werden. Die Ausbeute an Acetal und damit seinem Verseifungsprodukt, dem Keton, blieb aber schlecht.

Daher wurde versucht, die Oxydation



direkt zu bewirken. Kaliumpermanganat, das von vornherein wenig Aussicht hatte, gab kein Resultat. Phenylhydrazin gibt unter Abspaltung des Nitromethylenrestes das Phenylhydrazon des o-Nitrobenzaldehyds.

Aehnlich wirkt auf das Aethylen verdünnte Schwefelsäure. Das Phenylnitroäthylen reagiert nach Priebs[1]) nur mit schwach verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen, indem Benzaldehyd, Kohlenoxyd und Hydroxylamin entsteht. Das p-Nitrophenylnitroäthylen wurde von Friedländer[2]) durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlenoxyd und p-Nitrobenzaldoxim verwandelt. o-Nitrophenylnitroäthylen gibt schon beim Kochen

[1]) Ann. 225. 334.

[2]) Ann. 229. 205.

mit verdünnter Schwefelsäure die Spaltungsprodukte Hydroxylamin, Kohlenoxyd, o-Nitrobenzoesäure und o-Nitrobenzaldoxim.

$$2.\ o\text{-}NO_2-C_6H_4-CH=CH-NO_2 \longrightarrow o\text{-}NO_2-C_6H_4-COOH$$
$$+\ o\text{-}NO_2-C_6H_4-C^{H}_{NOH} + CO + NH_2OH.$$

Einwirkung von Brom auf Phenylnitroäthanol und o-Nitrophenylnitroäthanol.

Auf letzteren Körper wirkt Brom nicht ein, wenn er nicht in der Isonitroform vorliegt, was nach Nef und andern[1]) beim Kalisalz der Fall ist. Dann tritt wie in den oben erwähnten Fällen Spaltung ein, man erhält o-Nitrobenzaldehyd.

$$NO_2-C_6H_4-C^{H}_{OH}-C^{H}=N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OK\end{matrix} \rightarrow NO_2-C_6H_4-C^{H}_{O}$$

Anders wirkt Brom auf das von Thiele und Häckel dargestellte Phenylnitroäthanolnatrium.[2]) Dabei lagert sich zwar, wie erwartet wurde, Brom an, aber gleichzeitig spaltet sich Wasser ab, sodass Phenylnitrobromäthylen erhalten wird.

$$C_6H_5-C^{H}_{OH}-CH=N^{=O}_{-ONa} + Br_2 \longrightarrow Br\,Na +$$
$$(C_6H_5-C^{H}_{OH}C^{Br}_{H}-NO_2)$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5-CH=CBr-NO_2$$

Es wird also auch hier, wie schon in vielen ähnlichen Fällen konstatiert wurde, ein Wasserstoff neben der Nitrogruppe durch Halogen ersetzt; beim Ansäuern findet dann Abspaltung von Wasser statt.

---

[1]) Nef: Ann. 270. 322 (1892). Ann. 280. 263 (1894). Hantzsch. B. 29. 699. 2251 (1896).

[2]) Ann. 325. 7 (1902).

Häckel[1]) suchte auf anderm Weg zu dem Bromäthanol zu kommen, indem er auf das Phenylnitrobromäthylen wässrige Kalilauge einwirken liess. Da das erhaltene Additionsprodukt $C_6H_5-C\overset{H}{\underset{OH}{}}CBr=NO\cdot OK$ sehr schwer umzukrystallisieren ist und sich beim Ansäuern unter Freiwerden von salpetriger Säure zersetzt, so charakterisierte es Häckel, indem er aus seiner wässrigen Lösung durch Bromwasser das Phenyldibromnitroäthanol $C_6H_5-C\overset{H}{\underset{OH}{}}CBr_2-NO_2$ ausfällte. Da dieser Körper merkwürdig beständig ist, so war es wünschenswert, ihn weiter zu untersuchen.

1-Phenyl-2-Dibromnitroäthanol

lässt sich mit Essigsäureanhydrid nicht acetilieren, vielleicht infolge sterischer Behinderung durch die beiden Bromatome. Es löst sich nicht in verdünntem wässrigem Alkali, auch beim Erhitzen nicht. Mit konzentrierter wässriger Kalilauge gekocht, erhält man ein Oel, das durchdringend nach Isonitril riecht; als Hauptbestandteil desselben wurde Benzaldehyd isoliert, der, wie Häckel konstatierte, auch bei Einwirkung von methylalkoholischem Kali entsteht. Der Isonitril ähnliche Körper konnte nicht gefasst werden.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür konnte man erwarten, dass man Mandelsäure erhalten werde nach dem Schema:

$$C_6H_5-C\overset{H}{\underset{OH}{}}CBr_2-NO_2 \longrightarrow C_6H_5-C\overset{H}{\underset{OH}{}}C\overset{Br}{\underset{Br}{}}N\overset{H}{\underset{H}{}}$$

$$\longrightarrow C_6H_5-C\overset{H}{\underset{OH}{}}CN \longrightarrow C_6H_5-C\overset{H}{\underset{OH}{}}CO\cdot OH.$$

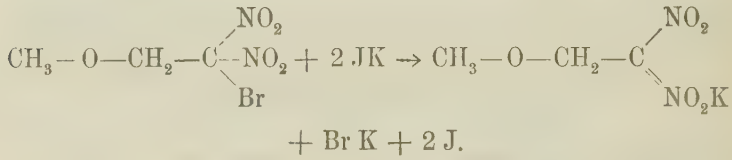
Ich erhielt auch einen Körper vom Schmelzpunkt 121° (Mandelsäure schmilzt bei 119°), der zwar bromfrei, aber noch stickstoffhaltig war. Da die Ausbeute sehr gering war, konnte er nicht näher untersucht werden.

---

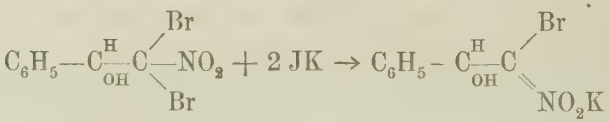
[1]) Dissert. München 1901.

In dem einen Teil seines Moleküls hat das Aethanol Aehnlichkeit mit dem von Meisenheimer[1]) kürzlich dargestellten Bromdinitroäthylmethyläther.

Dies reagiert nach Meisenheimer quantitativ mit Jodkalium unter Abscheidung von Jod.



Es wäre nun zu erwarten, dass eine ähnliche Reaktion bei Phenyldibromnitroäthanol vor sich geht, etwa:



Tatsächlich scheidet sich auch reichlich Jod ab. Doch konnte aus dem dabei entstandenen schmierigen Produkt kein Körper gefasst werden.

Mit Phenylhydrazin gibt das Aethanol farblose Nadeln eines stark bromhaltigen Körpers, der nicht glatt schmilzt und dessen Analysen keinen Aufschluss über seine Zusammensetzung gaben.

---

[1]) B. 36. 437. (1903).

Experimenteller Teil.

o-Nitrophenylnitroäthanol

$$o\text{-}NO_2—C_6H_4—C\overset{H}{\underset{OH}{}}CH_2—NO_2.$$

Schüttelt man das Gemisch molekularer Mengen von feingepulvertem o-Nitrobenzaldehyd, von Nitromethan und Kalilauge (oder Kaliumcarbonat) in Wasser kurze Zeit, so entsteht eine gelbrote Lösung. Diese muss sehr vorsichtig in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen werden, damit nicht ein Oel, sondern ein Niederschlag erhalten wird. Derselbe besteht aus einem Gemenge: aus seiner Lösung in heissem Alkohol krystallisiert nur wenig o-Nitrophenylnitroäthylen vom Schmelzpunkt 107°; aus der braunen Mutterlauge krystallisieren nach Verdunsten des Alkohols farblose Nadeln von o-Nitrophenylnitroäthanol, die von einem anhaftenden, süss schmeckenden, braunen Oel sehr schwer zu befreien sind. Sie müssen zu dem Zweck längere Zeit auf Ton gelassen werden.

Besser wird o-Nitrophenylnitroäthanol erhalten, indem es dem Kondensationsprodukt direkt nach dem Entstehen durch Aether entzogen wird.

15 g o-Nitrobenzaldehyd in Aether gelöst werden mit 6 g Nitromethan und 14 g Kaliumcarbonat unter Zusatz von Eis eine Stunde lang mit der Maschine geschüttelt. Dabei entsteht in geringer Menge das Kaliumsalz des Aethanols, das in Wasser gelöst bleibt und beim vorsichtigen Ansäuern o-Nitrophenylnitroäthylen gibt. Man giesst die wässrige Lösung in dünnem Strahl in einen Ueberschuss von Schwefelsäure, die mit Eis gekühlt ist,

und erhält gelbgefärbtes Aethylen. Das Kondensationsprodukt findet sich in Aether gelöst als Aethanol. Dies hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers als hellgelbes Oel, aus dem nach längerem Stehen (über Nacht) das Aethanol in langen, harten, gelbstichigen Nadeln krystallisiert. Giesst man das übrigbleibende Oel ab und lässt es stehen, so scheiden sich allmählich noch weitere Krystalle des Aethanols ab.

Das Oel könnte das Isonitroäthanol $NO_2-C_6H_4-C\overset{H}{\underset{OH}{}}CH-N\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup OH}$ sein. Um dies zu prüfen, wurde eine von Herrn Prof. Thiele[1]) angegebene Reaktion benützt, dass die primären Isonitrokörper schon in saurer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure kuppeln. Dies trifft bei dem beschriebenen Oel nicht ein; der Körper scheint also direkt die Nitroform zu haben. Das Aethanol reagiert in alkoholischer Lösung nicht sauer und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Im Gegensatz zum zugehörigen Aethylen ist das Aethanol sehr leicht in der Kälte löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Xylol. Aus Tetrachlorkohlenstoff, besser aus Xylol oftmals umkrystalisiert, wurde er fast farblos erhalten. Ganz rein war er anscheinend auch dann nicht, da die Analysen schlechte Resultate gaben. Durch sein Acetat wurde er aber sicher identifiziert.

Schmelzpunkt 59—60°.

I. 0,2338 g gaben 27,1 ccm N bei 18,5° u. 745,5 mm Druck
II. 0,1621 g „ 0,2750 CO_2 und 0,0657 H_2O
III. 0,1921 g „ 0,3280 CO_2 „ 0,0758 H_2O
IV. 0,1965 g „ 0,3344 CO_2 „ 0,0820 H_2O

Berechnet für $C_8H_8O_5N_2$	Gefunden I	II	III	IV
C 45,29	—	46,26	46,56	46,40
H 3,77	—	4,50	4,38	4,64
N 13,21	13,09	—	—	—

Analyse I, II und III wurden mit demselben, Analyse IV mit einem andern Präparate gemacht.

[1]) Privatmitteilung.

Der Körper krystallisiert aus demselben Lösungsmittel, aus Xylol, dimorph. Wenn er in der Kälte sehr langsam auskrystallisieren kann, wenn die Lösung also verdünnt war, tafelförmig in gut ausgebildeten Krystallen des monoklinen Systems; aus heisser Lösung in langen, hexagonalen, hemimorphen Nadeln, die zu warzenförmigen Gebilden zusammentreten. Dass ein und derselbe Körper in beiden Formen vorlag, konnte konstatiert werden, indem monokline in hexagonale Krystalle durch Krystallisation umgewandelt wurden.

Herr Steinmetz war so liebenswürdig, im Laboratorium von Herrn Prof. v. Groth die Messung der Krystalle auszuführen.

I. Hexagonale Modifikation aus heisser Lösung:

Hexagonal, pyramidal.

$a : c = 1 : 3{,}944$

Beobachtete Flächen:

$m = \{10\bar{1}0\}$, $o = \{10\bar{1}1\}$, $x = \{10\bar{1}\bar{2}\}$

Dünne, lange Nadeln von deutlich hemimorpher Ausbildung; das spitze Ende zeigt in der Regel gut spiegelnde Flächen, während die des stumpfen meist matt sind.

Winkeltabelle:

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (10\bar{1}0) : (01\bar{1}0)$	$= *60^\circ\,10'$	—
$m : o = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}1)$	$= *12^\circ\,36'$	—
$m : x = (10\bar{1}0) : (10\bar{1}\bar{2})$	$= 27^\circ\,12'$	$26^\circ\,53'$
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	$= 58^\circ\,03'$	$58^\circ\,45'$

II. Aus kalter Lösung:

Monoklin prismatisch.

$a : b : c = 1{,}3287 : 1 : 1{,}4008$

$\beta = 84^\circ\,51'$

Beobachtete Flächen:

$b = \{010\}$; $c = \{001\}$; $m = \{110\}$; $o = \{112\}$; $\varrho = \{\bar{1}01\}$; $v = \{101\}$.

Die Krystalle sind nach der Basis tafelig ausgebildet; v kommt nur vor als Kombinationsstreifung auf der Basis.

Winkeltabelle:

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$103^0\ 08'$	$103^0\ 06'$
$m : c = (110) : (001) =$	$*86^0\ 48'$	—
$o : c = (\bar{1}12) : (001) =$	$*42^0\ 30'$	—
$o : o = (\bar{1}12) : (\bar{1}\bar{1}\bar{2}) =$	$*65^0\ 20'$	—
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01) =$	$48^0\ 55'$	$48^0\ 45'$
$c : v = (001) : (101) =$	$43^0\ 45'$	$43^0\ 58'$

Nach v unvollkommene Spaltbarkeit.

Sehr grosse monokline Krystalle von 2—3 cm Länge erhielt ich durch Krystallisation aus Brom. Das Aethanol wurde fein gepulvert auf einem Uhrglas in einer Glasglocke über Brom zwei Monate lang stehen gelassen. Das Brom kondensierte sich zuerst auf dem Uhrglas, löste das Aethanol und hinterliess es nach dem Verdunsten, chemisch nicht verändert.

Das Acetat von o-Nitrophenylnitroäthanol wird erhalten, indem man 2 g Aethanol in der berechneten Menge Essigsäureanhydrid löst und eine Spur konzentrierter Schwefelsäure zugibt, wodurch das Ganze sofort unter starker Wärmeentwicklung zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert erwies es sich durch Mischprobe identisch mit dem von Thiele[1]) dargestellten Acetat. Schmelzpunkt 107°.

Reduktion von o-Nitrophenylnitroäthanol zu Indigo.

Das Aethanol löst sich in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe, ebenso zuerst in konzentrierter Kalilauge (1 : 1). Letztere Lösung wird aber beim Schütteln rasch violett, dann tiefblau, wobei ein eigentümlicher, laugenhafter Geruch auftritt. Wird in die blaue Lösung unter Kühlung mit Kältemischung Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion eingetropft, so entsteht unter Freiwerden von Stickoxyden ein olivengrüner Niederschlag. Durch Waschen mit Wasser erhält man daraus einen blauen Körper. Säuert man ohne Vorsicht an, so entsteht eine Schmiere.

[1]) B. 32. 1294.

Besser wird der Körper nach Thiele[1]) durch Reduktion mit Ferrosulfat erhalten. 1 Molekül des Aethanols wird, fein gepulvert, in überschüssiger verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 10 Molekülen Ferrosulfat auf dem Wasserbad etwa eine halbe Stunde lang erwärmt. Das hiebei entstandene Eisenoxyd wird mit kochender Salzsäure gelöst.

Der blaue Körper löst sich etwas in Chloroform, ferner in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe, woraus er mit Wasser wieder ausfällt. Die grüne Lösung geht beim Stehen oder Erwärmen in Blau über und gibt dann mit Wasser keine Fällung mehr. Diese blaue Lösung erzeugt im Spektralapparat die nämlichen Absorptionsstreifen in Rot und Gelb wie eine zum Vergleich dargestellte, ebenso stark konzentrierte Indigoschwefelsäurelösung. Mit Natronlauge und Zinkstaub im Wasserstoffstrom erwärmt, entsteht eine hellgelbe Lösung; diese Küpe, in einer Wasserstoffatmosphäre vom Zinkstaub in ein anderes Gefäss abfiltriert, bildet beim Schütteln mit Luft einen blauen Niederschlag. Schliesslich wurde der Körper mit Wasser aufgekocht, mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert, die entstandene salpetrige Säure sofort mit Natriumacetat unschädlich gemacht, das Ganze mit Essigäther aufgenommen und im Rückstand das entstandene Isatin durch die Indopheninreaktion nachgewiesen.

Spaltung von o-Nitrophenylnitroäthanol.

Das Aethanol reduziert Permanganat in der Kälte nach längerer Einwirkung, beim Erhitzen sofort, in alkoholischer Lösung nach kurzem Stehen. Oxydationsprodukte konnten dabei nicht gefasst werden.

Mit Phenylhydrazin erwärmt, gibt es eine gelbrote Lösung. Wird diese in Wasser eingetragen und gekocht, so fällt ein roter Körper aus, der aus Alkohol in schönen Nädelchen krystallisiert und den Schmelzpunkt 153° vom Hydrazon des o-Nitrobenzaldehyds zeigt.

[1]) B. 32. 1294.

Spaltung erfolgt auch durch Bromwasser, selbst wenn man in neutraler Lösung arbeitet. Das Aethanol wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und ein Ueberschuss von Magnesiumsulfat zugesetzt, dazu Bromwasser bis zur Gelbfärbung und dann schweflige Säure, um das überschüssige Brom unschädlich zu machen. In den Aether gehen sehr unangenehm riechende gebromte Nitromethane und o-Nitrobenzaldehyd, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol durch Mischprobe identifiziert wurde.

Auf Aethanol, in Chloroform gelöst, wirkt Brom bei zweistündigem Kochen nicht ein, auch nicht bei Zusatz von Eisenspähnen, ebensowenig, wenn es, wie Seite 20 erwähnt, unter einer Glasglocke Bromdämpfen ausgesetzt wird.

o-Nitrophenilnitroäthylen.

$$o\text{-}NO_2—C_6H_4—CH = CH—NO_2.$$

Dasselbe wurde zuerst nach der Vorschrift von Priebs[1]) durch Nitrieren erhalten, indem Phenylnitroäthylen langsam in Salpetersäure-Schwefelsäure eingetragen wurde, bei einer Temperatur von 25—30°. Die Ausbeute bei diesem ziemlich umständlichen Verfahren, das leicht misslingt, wenn die Temperatur nicht richtig eingehalten wird, beträgt bestenfalls 24% der Theorie, berechnet auf den angewandten Benzaldehyd. Das erhaltene o-Nitroäthylen ist schwer durch Umkrystallisieren aus Alkohol von p-Nitrophenylnitroäthylen zu trennen. Leichter erhielt ich es durch Extraktion mit heissem Ligroin, in dem es ziemlich schwer löslich ist. Aus dem Aethanol bekommt man es sehr einfach durch längeres Kochen desselben mit Wasser, und zwar kann dazu direkt das Oel verwendet werden, aus dem nach Seite 18 das Aethanol auskrystallisiert.

Von dem nach einstündigem Schütteln erhaltenen Kondensationsprodukt wird der Aether abdestilliert, ohne dass er vorher getrocknet wird; im nämlichen Kolben wird Wasser zugesetzt und dann 6—7 Stunden lang gekocht und zwar am Rückfluss-

[1]) Ann. 225. 346.

kühler, da das Aethylen mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Beim Erkalten scheidet sich ein fester gelber Kuchen ab, aus dem man beim Umkrystallisieren mit Alkohol sofort reines Aethylen in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 107° erhält. Die alkoholische Mutterlauge, nach Wegdampfen des Alkohols nochmals mit Wasser gekocht, gibt eine weitere Menge nur etwas braun gefärbten Aethylens. Die Ausbeute betrug 60—70% der Theorie. Die Darstellung erfordert im Gegensatz zu der früheren Methode eine sehr geringe Zeit zur Beaufsichtigung.

Reduktion von o-Nitrophenylnitroäthylen.

Wird das Aethylen mit Wasser, Chlorammonium und Zinkstaub gekocht, so entsteht starker Geruch nach Indol. Nachdem drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht worden ist, wird das Ganze ausgeäthert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Dampfrückstand hinterbleibt ein Harz; das Destillat, nach dem Ausziehen mit Aether ein braunes Oel, enthält wenige Milligramme eines aus Ligroin in atlasglänzenden Nadeln krystallisierenden Körpers vom Schmelzpunkt 133° und ausserdem Indol. Letzteres konnte durch seinen charakteristischen Geruch erkannt werden, ferner in wässriger Lösung durch den purpurroten Niederschlag, der mit Kaliumnitrit und Salpetersäure entsteht; auch wird mit Eisenchlorid ein grauschwarzer Niederschlag erhalten. Schliesslich gibt die Substanz mit einer wässrigen Lösung von Nitroprussidnatrium die empfindliche Reaktion auf Indol: mit Kalilauge entsteht violette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Blau übergeht.

Aluminiumamalgam reduziert nach Bouveault und Wahl[1]) das Phenylnitroäthylen zum Oxim $C_6H_5-CH_2-C^{II}=NOH$, während das o-Nitroäthylen in Aether gelöst nach halbtägigem Schütteln mit dem Amalgam nicht verändert wird.

[1]) Comptes Rendus 134. 1147 (1902).

o-Nitrophenylnitroäthylen und Schwefelsäure.

10 g Aethylen werden mit 1 Liter 20prozentiger Schwefelsäure zwei Stunden gekocht, wobei lebhafte Kohlenoxydentwicklung erfolgt. Schliesslich ist das Athylen vollständig zu einer gelben Flüssigkeit gelöst. Diese wird mit kohlensaurem Natron bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und ausgeäthert. Die Mutterlauge gibt mit Fehlingscher Lösung gelbes Kupferoxydulhydrat, Silbernitrat wird zu Silber reduziert, was auf Hydroxylamin schliessen lässt.

Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen ein braunes Oel, aus dem nach Anrühren mit Benzol Nädelchen vom Schmelzpunkt 130—140° krystallisieren; in der Mutterlauge findet sich noch ein anderer Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 96—97° schmilzt. Dies und die Analyse charakterisieren ihn als Oxim von o-Nitrobenzaldehyd (Analyse I). Der erste Körper krystallisiert aus Benzol mit dem Schmelzpunkt 147° und ist o-Nitrobenzoesäure (Analyse II).

I. 0,1500 gaben 21,9 ccm N bei 13° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_7H_6O_3N_2$	Gefunden
N = 16,87	16,93.

II. 0,1627 gaben 11,6 ccm N bei 13° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_7H_5O_4N$	Gefunden
N = 8,38	8,24.

o-Nitrophenylnitrobromäthylen

$o\text{-}NO_2—C_6H_4—CH = CBr—NO_2$

entsteht aus o-Nitrophenylnitroäthylen, wenn man dies mit Brom in Chloroformlösung kocht und von dem entstandenen Dibromid ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet.

Das o-Nitroäthylen addiert schwerer Brom als die Mutter-substanz Phenylnitroäthylen. Bei direktem Sonnenlicht erfolgt die Addition allerdings auch wie bei diesem nach wenigen Minuten, langsamer aber bei zerstreutem Tageslicht.

Ein Molekül o-Nitrophenylnitroäthylen und ein Molekül Brom in Chloroform werden am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht. Das schon von Priebs[1]) dargestellte Dibromid wurde nicht isoliert. Nach Abdampfen des Chloroforms setzt man, ohne zu kühlen, eine Lösung von einem Molekül Natriumacetat in Alkohol zu, wobei sich unter Wärmeentwicklung Bromnatrium und ein Oel abscheidet, das beim Erkalten erstarrt. Durch gutes Auswaschen mit Wasser wird das Produkt von Bromnatrium befreit. Ausbeute 12 g aus 10 g Aethylen (Theorie 14 g). Aus Alkohol krystallisiert der Körper in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 86,5—87°. Zur weitern Verarbeitung muss er nicht umkrystallisiert werden. Er zeigt nicht den intensiven Geruch vom Phenylnitrobromäthylen und greift nicht wie dieses die Haut an.

0,1407 gaben 12,8 ccm N bei 9,5° und 711 mm Druck
0,1990 „ 0,1380 Ag Br.

Berechnet für $C_8H_5N_2O_4Br$	Gefunden
N 10,28	10,21
Br 29,30	29,51

o-Nitrophenylbromnitroäthanolmethyläther.

$$o\text{-}NO_2—C_6H_4—C^{H}_{OCH_3}\,C^{H}_{Br}—NO_2.$$

27 g o-Nitrophenylnitrobromäthylen werden in heissem Methylalkohol gelöst und durch rasches Abkühlen fein verteilt erhalten. Dazu lässt man bei Eiskühlung 40 ccm 20prozentiges methylalkoholisches Kali unter Umschütteln zutropfen, wobei eine braune Lösung entsteht. Wird diese angesäuert, so verschmiert sie leicht. Daher wird sie mittels eines Hebers in dünnem Strahl in einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure gegossen, die mit Eis stark verdünnt ist und durch eine Turbine heftig gerührt wird. Auf diese Weise erhält man direkt fast rein weisse Flocken.

[1]) Ann. 225, 352.

Ausbeute 90% der Theorie. Der Körper ist sehr leicht löslich in Essigäther, Eisessig, Ligroin und Benzol, ferner beim Erhitzen in Wasser. Er krystallisiert aus Alkohol und Methylalkohol. Schmelzpunkt 114—115°.

0,1395 g gaben 11 ccm N bei 13,5° und 729 mm Druck
0,2065 g „ 0,1281 Ag Br.

Berechnet für $C_9H_9O_5N_2Br$	Gefunden
N 9,18	8,91
Br 26,23	26,39

Dimethylacetal des ω-o-Dinitroacetophenons.

$o\text{-}NO_2—C_6H_4—C(OCH_3)_2—CH_2—NO_2$.

12 g der soeben beschriebenen Verbindung, durch rasches Abkühlen der heissen Lösung in Methylalkohol fein verteilt, werden langsam unter Umschütteln in Kältemischung mit 45 ccm 20prozentigen alkoholischen Kalis versetzt und dann eine halbe Stunde lang gekocht, wobei sich die Lösung nicht dunkel färben darf. Eine Viertelstunde, nachdem mit dem Kochen begonnen worden ist, hat sich Bromkalium abgeschieden. Beim Ansäuern erhielt ich lange Zeit kein krystallisierbares Produkt. Erst als in die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Aether vorsichtig eingegossen wurde, konnten, wenn auch in geringer Ausbeute zwei Körper isoliert werden.

Durch einen ausgezogenen Tropftrichter und einen Rührer, wie ihn Thiele[1]) bei Bromierung des Butadiëns angewandt hat, fliesst die alkalische Lösung unter Kühlung mit Kältemischung in 150 g 20prozentiger Schwefelsäure, die mit Eis versetzt und mit Aether überschichtet ist. Dabei scheidet sich ein in Wasser und Aether unlöslicher Körper vom Schmelzpunkt 75° aus. Ausbeute aus 12 g → 1,3 g. Er ist bei schwachem Erwärmen leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, kommt aber aus diesen nicht mehr in fester Form heraus. Wird er in Chloroform bei 40—50° gelöst und dann mit Aether versetzt, so

[1]) Ann. 308. 399.

krystallisiert nach einiger Zeit ein sehr kleiner Teil aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren hat dieser den Schmelzpunkt 142°, bei wiederholtem Umkrystallisieren steigt letzterer, bis er bei 171° konstant bleibt. Von dem reinen Produkt konnte nicht genug für eine Verbrennung erhalten werden.

Die nach dem Ansäuern erhaltene Lösung wird ausgeäthert, der Aether mit Chlorcalcium getrocknet und weggedampft. Es hinterbleibt ein braunes Oel, das mit Alkohol angerieben, Krystalle ausscheidet. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in farblosen, schön ausgebildeten, gestreiften Krystallen, die dem monoklinen System angehören. Schmelzpunkt 76—76,5°.

0,1808 g gaben 16,6 ccm N bei 11° und 754 mm Druck
0,1910 g „ 0,3282 CO_2 und 0,0851 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_6$	Gefunden
N 10,94	10,86
C 46,84	46,86
H 4,73	4,94

ω-o-Dinitroacetophenon.

$o\text{-}NO_2—C_6H_4—CO—CH_2—NO_2$.

Das rohe, nicht umkrystallisierte Acetal wird in wenig Eisessig gelöst und mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure eine halbe Stunde lang gekocht, wobei Geruch nach Essigester auftritt. Beim Erkalten krystallisiert das Keton aus. Aus Alkohol erhält man es in sternförmigen Gruppen von Nadeln. Schmelzpunkt 131—132°.

Die Ausbeute beträgt nur 1 g aus 12 g Nitrophenylbromnitroäthanolmethyläther (Theorie 8 g).

0,1650 g gaben 18,2 ccm N bei 8° und 754 mm Druck
0,1825 g „ 0,3071 CO_2 und 0,0494 H_2O.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_5$	Gefunden
N 13,33	13,21
C 45,71	45,89
H 2,86	3,01.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons wurden 1,2 g des Ketons in der Wärme in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit 0,8 g Phenylhydrazin versetzt und über Nacht stehen gelassen. Mit konzentrierter Essigsäure lässt sich der Rückstand zu einem festen Körper anreiben, der nach wiederholtem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Ausgangsmaterial identifiziert wurde.

Einwirkung von Brom auf Phenylnitroäthanolalkali.

I.

Ein Molekül Phenylnitroäthylen wird, in Methylalkohol fein verteilt, in Kältemischung mit einem Molekül alkoholischen Kalis versetzt. Zu dem Niederschlag von Phenylnitroäthanolkalium wird, ohne abzufiltrieren, ein Molekül Brom in Wasser gegeben, das überschüssige Brom durch schweflige Säure entfernt. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel löst. Bis 250° zeigt er keinen Schmelzpunkt. Er ist bromhaltig und löslich in methylalkoholischem Kali.

II.

Zu 26 g Benzaldehyd werden unter Kühlung 16 g Nitromethan und 13 g Natriummethylat gebracht, das entstandene Phenylnitroäthanolnatrium[1]) mit wasserfreiem Aether geschüttelt, abfiltriert, in Wasser gelöst und mit ca. 2 Molekülen Brom (40 g) in Wasser in der Kälte versetzt, das überschüssige Brom durch schweflige Säure entfernt, wobei sich ein Oel bildet, das ausgeäthert wird. Vom Rückstand geht der grösste Teil mit Wasserdampf über, der schmierige Dampfrückstand krystallisiert aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 228—230°. Ausbeute 50 mgr.

Mit Dampf gehen ausser einem gelben Oel Nadeln eines Körpers von dem charakteristischen Geruch des Phenylnitrobromäthylens über. Er krystallisiert wie dies aus Alkohol in schönen, irisierenden, gelben Nadeln. Durch Schmelzpunkt 67° und Mischprobe erwies er sich identisch mit dem von Thiele und Häckel dargestellten Präparat. Ausbeute 8 g aus 16 g Nitromethan.

[1]) Ann. 325. 7.

1-Phenyl—2-Dibromnitroäthanol.

Seine Darstellung wurde von Häckel[1]) angegeben. Das Additionsprodukt aus Phenylnitrobromäthylen und Kalilauge erhielt er durch 5stündiges Stehenlassen. Rascher, schon nach 2 Stunden entsteht es beim Schütteln mittels Maschine in einem möglichst geräumigen Zylinder.

Verhalten gegen Kalilauge.

5 g Aethanol werden mit 100 g 50%iger Kalilauge am absteigenden Kühler erhitzt. Es geht zuerst ein Oel über; nach einstündigem Kochen löst sich der Rückstand fast vollständig in Wasser. Nach Ansäuern und Ausäthern wurde Benzoesäure darin gefunden (Mischprobe). Das Destillat, das stark isonitrilartig riecht, gibt mit Phenylhydrazin lange Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, die durch Mischprobe als Phenylhydrazon vom Benzaldehyd bestimmt wurden.

Reduktion.

Mit Zinnchlorür gab das Aethanol ein schmieriges Produkt, als ersteres in möglichst wenig Wasser gelöst wurde. Etwas mehr Erfolg hatte ich mit einer verdünnten Lösung. Zu 4 g Dibromäthanol, in Eisessig gelöst, werden 9,3 g Zinnchlorür in 200 ccm Wasser gegeben unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure. Es scheidet sich ein rosa gefärbter Körper ab, der beim Kochen braun wird. Nach einhalbstündigem Erhitzen wird ausgeäthert. Aus dem Rückstand scheiden sich beim Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure in sehr schlechter Ausbeute feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 121—122° aus.

Phenylhydrazon.

Zu 4 g Aethanol, in 150 g Eisessig gelöst, werden 21 g Phenylhydrazin gegeben. Nach 1/4 Stunde Kochen wird in Wasser gegossen, mit 100 g Soda nahezu neutralisiert und ausgeäthert; der Aetherrückstand krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln.

---

[1]) Diss. München 1901.

Sie haben keinen glatten Schmelzpunkt, sondern schmelzen zwischen 168 und 169° langsam zusammen.

I. 0,1705 g gaben 0,2255 CO_2 und 0,0408 H_2O
0,1710 g „ 0,1694 Ag Br
0,1853 g „ 9,2 ccm N bei 14° und 755,5 mm Druck
II. 0,1425 g „ 0,1431 Ag Br.

		I.	II.
Gefunden:	C	36,06	—
	H	2,66	—
	N	5,80	—
	Br	42,15	42,73

Analyse I und II sind mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Lebenslauf.

Ich, Anselm Kahn, bin geboren am 18. Januar 1878 als Sohn des Fabrikanten Aron Kahn in Augsburg. Ich besuchte vom Jahre 1884 bis 1888 die Volksschule, bis 1891 das humanistische Gymnasium zu St. Anna und dann das Realgymnasium in Augsburg, das ich im Jahre 1897 absolvierte. Im Oktober 1897 wurde ich an der Universität München immatrikuliert, im April 1902 an der Universität Strassburg. Seit 1. Mai 1903 bin ich Assistent bei Herrn Professor Brühl in Heidelberg.